

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-041471

(43)Date of publication of application : 15.02.1994

(51)Int.Cl.

C09D 5/08
C09D 5/08
C09D 5/00
C09D201/02

(21)Application number : 04-171816

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.06.1992

(72)Inventor : KURIYAMA SATOSHI
MURATA KAORU

(54) WATER-BASED RUST-PREVENTIVE COATING COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the coating composition improved in long-term stability and rust-preventive properties by mixing a specified vinyl copolymer with an uncured epoxy resin and a rust-preventive pigment.

CONSTITUTION: 0.5-50wt.% oligomer containing hydrolyzable silyl groups and optionally vinyl groups is polymerized with 0.5-50wt.% vinyl monomer containing an amineimide group, 1-40wt.% vinyl monomer containing a hydroxyl group, 0.5-30wt.% vinyl monomer containing an ionic group or an ionizable group and 30-90wt.% (1-30C) alkyl (meth)acrylate at 5-150° C for 1-10hr in an organic solvent in the presence of an initiator to obtain a vinyl copolymer having a weightaverage molecular weight of 1000-100000 and containing silyl groups and amineimide groups in the molecule. 100 pts.wt. obtained copolymer, 0.01-20 pts.wt. uncured epoxy resin and 1-200 pts.wt. rust-preventive pigment are dispersed in an aqueous medium to obtain the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2515207

[Date of registration] 30.04.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41471

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2 月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/08	P P Y	6904-4 J		
	P Q A	6904-4 J		
5/00	P P U	6904-4 J		
201/02	P D M	7415-4 J		

審査請求 有 請求項の数 3 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-171816

(22)出願日 平成 4 年(1992) 6 月 5 日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の 1

(72)発明者 栗山 智

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 村田 かおる

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 水系防錆塗料組成物及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 加水分解性シリル基とアミンイミド基を有するビニル系重合体を使用し、水分散状態でも長期間安定性が良く且つ防錆性に優れた水系防錆塗料組成物を得ること。

【構成】 加水分解性シリル基を有するビニル系単量体またはビニル系オリゴマー／アミンイミド基を有するビニル系単量体／水酸基を有するビニル系単量体／カルボキシ基を有するビニル系単量体／(メタ)アクリル酸アルキルエステルの各々を用い、溶液重合で得られるビニル系共重合体に未硬化エポキシ樹脂を混合しエマルションを作成した後、防錆顔料を混合した水分散物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に加水分解性シリル基とアミンイミド基を有するビニル系共重合体(A)100重量部に対し、未硬化エポキシ樹脂(B)0.01~20重量部及び防錆顔料(C)1~200重量部からなる成分が水性媒体中に希釈されてなる水系防錆塗料組成物。

【請求項2】 ビニル系共重合体(A)が下記(a)~(e)を必須構成単位とし、重量基準で(a)単位が0.5~50%、(b)単位が0.5~50%、(c)単位が1~40%、(d)単位が0.5~30%、(e)単位が30~90%〔但し、(a)~(e)単位の合計が100%を越えることはない〕である請求項1記載の水系防錆塗料組成物。

(a):加水分解性シリル基を有するビニル系単量体(a1)及び/または加水分解性シリル基とビニル基を有するオリゴマー(a2)

(b):アミンイミド基を有するビニル系単量体

(c):水酸基を有するビニル系単量体

(d):イオン基又はイオン形成性基を有するビニル系単量体

(e):(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数1~30)

【請求項3】 (A)と(B)との混合物を水性媒体中に希釈したものを(C)と混合することを特徴とする請求項1または2記載の水系防錆塗料組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水系防錆塗料組成物及びその製造法に関するものである。更に詳しくは加水分解性シリル基とアミンイミド基を有するビニル系共重合体、未硬化エポキシ樹脂及び防錆顔料からなる水系防錆塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】防錆塗料にはエポキシ樹脂が金属への密着性、耐加水分解性、耐アルカリ性、耐薬品性、耐酸化劣化性等に優れる特徴を有することから広く採用されている。また、塗料業界では溶剤規制が厳しくなっており、塗料の溶剤使用量の低減が求められ、この為溶剤系塗料から水系塗料へ変わりつつある。しかし、エポキシ基は水安定性が悪いためにエポキシ樹脂は水系では使い辛く、水系の防錆塗料としてはアルキド変性樹脂系のものが使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水系のアルキド変性樹脂系防錆塗料は十分満足のいく防錆性能を有していなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、防錆性能に優れた水系防錆塗料組成物を得べく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は分子中に加水

分解性シリル基とアミンイミド基を有するビニル系共重合体(A)100重量部に対し、未硬化エポキシ樹脂

(B)0.01~20重量部及び防錆顔料(C)1~200重量部からなる成分が水性媒体中に希釈されてなる水系防錆塗料組成物並びに上記(A)と(B)との混合物を水性媒体中に希釈したものを(C)と混合することを特徴とする水系防錆塗料組成物の製造法である。

【0005】本発明におけるビニル系共重合体(A)の必須構成成分としては下記(a)~(e)が挙げられる。

(a):加水分解性シリル基を有するビニル系単量体

(a1)及び/または加水分解性シリル基とビニル基を有するオリゴマー(a2)

(b):アミンイミド基を有するビニル系単量体

(c):水酸基を有するビニル系単量体

(d):イオン基又はイオン形成性基を有するビニル系単量体

(e):(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数1~30)

【0006】ビニル系共重合体(A)の構成成分である(a)における加水分解性シリル基としてはハロゲノシリル基、アシロキシシリル基、アミドシリル基、アミノキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アミノシリル基、オキシムシリル基、アルコキシシリル基、チオアルコキシシリル基等が挙げられ、好ましいものはアルコキシシリル基である。

【0007】(a1)の具体例としては、ビニルシラン〔ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シランなど〕；並びに(メタ)アクリロキシアルキルシラン〔γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシランなど〕が挙げられる。

【0008】(a2)の具体例としては、1個以上のビニル基と1個以上のアルコキシシリル基を有するポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、エポキシ樹脂及びポリエステルから選ばれるオリゴマーが挙げられる。更に具体的には特開昭60-26022号公報に記載されたビニル基およびアルコキシシリル基を有するポリウレタン系オリゴマー〔ポリカプロラクトントリオール(MW;2,000)のイソホロンジイソシアネートによる末端NCO化物(1モル)とメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(1モル)およびγ-アミノプロピルトリメトキシシラン(2モル)との反応物など〕；ポリプロピレングリコール(MW;4,000)の片末端OHが(メタ)アクリル酸でエステル化されたものに別の片末端OHがイソシアネートプロピルトリエトキシシランとの反

応で加水分解性シリル基が付与されたポリエーテル系オリゴマー；同様にポリカプロラクトンジオール（MW；5,000）の片末端OHが（メタ）アクリル酸でエステル化されたものに別の片末端OHがイソシアネートプロピルトリエトキシシランとの反応で加水分解性シリル基が付与されたポリエステル系オリゴマー；ポリアミド及びアミノ基含有樹脂とメタクリル酸グリシジル及びエポキシ系シランカップリング剤との反応によって得られたポリアミド系オリゴマー；ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの付加縮合物に2級アミノ基を有するメタクリル酸エステル及びアミン系シランカップリング剤との反応によって得られたエポキシ系オリゴマー等が挙げられる。これら（a）として例示したものの中で特に好ましいものは、（メタ）アクリロキシアルキルシラン、並びにビニル基およびアルコキシシリル基を有するポリウレタン系オリゴマーである。

【0009】（b）としては、例えば1,1,1-トリメチルアミンメタクリルイミド、1,1-ジメチル-1-エチルアミンメタクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンメタクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミンメタクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-3'-フェノキシプロピル)アミンメタクリルイミド、1,1,1-トリメチルアミンメタクリルイミドなど特願平3-180395号明細書に記載のものが挙げられる。好ましいものは1,1,1-トリメチルアミンメタクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンメタクリルイミドである。

【0010】（c）としては、例えば（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールの（メタ）アクリル酸モノエステルが挙げられる。好ましいものは（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチルである。

【0011】（d）としては、例えばカチオン性を付与するもの：（メタ）アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドなど、アニオン性を付与するもの：ビニルカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、マレイン酸など〕、ビニルスルホン酸〔ビニルスルホン酸など〕、（メタ）アクリルスルホン酸〔（メタ）アクリル酸スルホエチルなど〕、（メタ）アクリルアミドスルホン酸〔2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など〕など特願平3-180395号明細書に記載のものが挙げられる。好ましいものは（メタ）アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸

【0012】（e）としては、炭素数1~30のアルキ

ル基を有する（メタ）アクリル酸エステル例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸セチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸オレイル、（メタ）アクリル酸ベヘニルなどが挙げられる。好ましいものは（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチルである。

【0013】また、（a）~（e）の他に必要により次の（イ）~（ヌ）に例示するその他の重合性単量体もしくはオリゴマーを併用してもよい。（イ）芳香族ビニル単量体（スチレンなど）；（ロ）ハロゲン化ビニル単量体（塩化ビニルなど）；（ハ）アルキルまたはシクロアルキルビニルエーテル（メチルビニルエーテルなど）；（ニ）ビニルエステル（酢酸ビニルなど）；（ホ）ニトリル基含有単量体（アクリロニトリルなど）；（ヘ）アミド基含有単量体〔（メタ）アクリルアミドなど〕；

（ト）エポキシ基含有ビニル系単量体〔（メタ）アクリル酸グリシジルなど〕；（チ）ポリシロキサン基を有するビニル系単量体

$\{CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_n[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_3\}$ など

（式中 $n=0\sim130$ ）など；（リ）炭素数が3~30のパーフルオロアルキル基を有するビニル系単量体〔パーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル $[CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OCOCH=CH_2]$ など〕、パーフルオロアルキル基を持つマレイン酸モノまたはジエステル $[C_8F_{17}(CH_2)_{11}OCOCH=CHCOOMe]$ など〕、パーフルオロアルキル基を有するビニルエーテルまたはアリルエーテル $[C_7F_{15}CH_2OCH=CH_2]$ など〕、パーフルオロアルキル基を有するビニルスルホン酸 $[C_8F_{17}SO_2NHCH_2SO_2CH=CH_2]$ など〕

（ヌ）ビニル基を有する重合性オリゴマー〔ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル等のオリゴマーに一個以上の重合性二重結合が導入されたものであり、ポリカプロラクトンジオールと

（メタ）アクリル酸とのエステル化物〔例えばプラクセルFM-1（日本油脂製）〕、ポリエチレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル〔例えばブレンマーPE-200（日本油脂製）〕、ポリテトラメチレングリコールとイソホロンジイソシアネートとのプレポリマー（末端OH）（1モル）とアクリル酸イソシアネートエチル（1モル）との反応物、ポリアミドと（メタ）アクリル酸エステルとの反応物、エポキシ樹脂とアクリル酸との反応物など〕など特願平3-180395号明細書に記載のものが挙げられる。

【0014】（A）中の各構成単位の含有量は重量基準で（a）単位が通常0.5~50%、好ましくは3~30%、（b）単位が通常0.5~50%、好ましくは1~30%、特に好ましくは1.5~10%、（c）単位が通常1~40%、好ましくは3~30%、（d）単位

10

20

30

40

50

5

が通常0.5~30%、好ましくは1~20%、(e)単位が通常30~90%、好ましくは50~80%である。但し、(a)~(e)単位の合計が100%を越えることはない。(a)単位が0.5%未満であると組成物を塗布して作成した塗膜の硬化性が不十分となり塗膜の防錆性能が不良になりブリストアが発生する。50%を越えると組成物の保存安定性が不良になる。(b)単位が0.5%未満または(c)単位が1%未満であると組成物の保存安定性が不良になりゲル化する。(b)単位が50%を越えるかまたは(c)単位が40%を越えても保存安定性向上の効果もなく、塗膜の親水性が大きくなり防錆性能が不良になる。(d)単位が0.5%未満であると組成物の水分散性が不十分となり安定性の良い組成物が得られない。30%を越えると塗膜の親水性が増し耐水性等の性能が不良になる。(e)単位が30%未満であると塗膜の防錆性・耐水性等の性能が不良になり、90%を越えると安定性の良い組成物が得られない。

【0015】本発明のビニル系共重合体(A)は、溶液重合または塊重合によって得られる。好ましくは溶液重合である。この場合は、電子線または紫外線を照射する方法、加熱による方法及び開始剤を使用する方法がある。好ましい重合方法は有機溶剤中開始剤を使用する方法である。有機溶剤としてはアルコール(エタノール、プロパノール、ブタノールなど)、芳香族炭化水素(トルエン、キシレンなど)、脂肪族炭化水素(ヘキサンなど)、脂肪族エステル(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、脂肪族ケトン(アセトン、メチルエチルケトンなど)、脂肪族エーテル(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)などおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。好ましいものはイソプロパノール、トルエン、メチルエチルケトンの単独またはこれらの二種以上の混合物である。後で溶剤を留去する場合は低沸点の溶剤程好ましく、また溶液重合後溶液中で乳化分散する場合は水溶性溶剤が好ましい。有機溶剤と(a)~(e)の合計重量との割合は重量比で通常1:10~10:1、好ましくは1:5~5:1である。

【0016】開始剤としてはアゾ化合物[アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)アセテートなど]、無機過酸化物質(過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど)、有機過酸化物質(過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート)及びレドックス触媒[アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、L-アスコルビン酸、エリソルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモ

6

ニウム、過酸化物質などの酸化剤の組合せよりなるもの]及びこれらの二種以上があげられる。好ましくはアゾ化合物である。開始剤の使用量は(a)~(d)の単量体の固形分合計重量に対し、通常0.001~20%、好ましくは0.1~10%である。

【0017】また、必要により連鎖移動剤(*n*-ラウリルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど)を加え分子量を調節することができる。

【0018】重合反応の反応温度は通常50~150℃、好ましくは70~130℃である。反応時間は通常1~10時間であり、好ましくは2~7時間である。重合の終点は赤外吸収スペクトルの二重結合の吸収(1648cm⁻¹)が消滅することによって、またはガスクロマトグラフィーを使い未反応の単量体が減少することによって確認出来る。

【0019】この様にして得られたビニル系共重合体(A)の重量平均分子量は通常1,000~100,000、好ましくは3,000~60,000である。ビニル系共重合体(A)はこのままで塗布すると樹脂中の加水分解性シリル基が空気中の水分により縮合し硬化する性質を有する。

【0020】本発明における未硬化エポキシ樹脂(B)としては、フェノールエーテル系エポキシ樹脂[たとえばビスフェノールA型エポキシ樹脂など]、エーテル系エポキシ樹脂、エステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、非グリシジル型エポキシ樹脂[脂肪族および脂環式エポキシ樹脂など]など「新エポキシ樹脂」[垣内弘著、(株)昭晃堂、昭和60年5月10日発行]15~97頁、「基礎合成樹脂の化学(新版)」[三羽忠広著、技報堂、昭和50年発行]371~392頁、「エポキシ・レジンズ」[マグロー・ヒル・ブック・コンパニー社1957年発行]6~29頁等に記載のものが使用できる。これらのうち好ましいものはフェノールエーテル系エポキシ樹脂である。(B)のエポキシ当量は通常100~3,000、好ましくは200~2,000である。

【0021】本発明における防錆顔料(C)としてはBa, Zn, Cr, Mo及びAlの1種あるいは2種以上の酸化物を主体とする化合物を必須成分として含有するものが挙げられる。具体例としては、ストロンチウムクロメート、クロム酸バリウム(BaCrO₄)、ジニククロメートZTO(ZnCrO₄・4Zn(OH)₂)、リンモリブデン酸アルミニウム(MoO₃・P₂O₅・Al₂O₃)、リン酸亜鉛(3ZnO・P₂O₅・nH₂O, mZnO・P₂O₅)、モリブデン酸カルシウム(CaO・MoO₃・K₂O・P₂O₅)、リン酸カルシウム系、シアナミド亜鉛カルシウム系(ZnO・CaCN₂)、リン酸アルミニウム(AlH₂P₃O₁₀・H₂O)、メタホウ酸バリウム等が挙げられる。6価クロムは高い防錆性

を有するが、毒性が強く我が国を始め世界において種々の法規によりその使用が大きく制限されている。防錆性能は6価クロムより劣るが安全性の面からリン酸塩系が好ましい。

【0022】本発明の水系防錆塗料組成物は(A)、(B)、(C)の混合物であるが、各成分の含有量は(A)100重量部に対し(B)は通常0.01~20重量部好ましくは0.1~10重量部、(C)は通常1~200重量部好ましくは5~100重量部である。

(B)が0.01重量部未満であると組成物を塗布した塗膜のカット部またはエッジ部の防錆性が低下し、20重量部を越えると塗料組成物の安定性が不良になったりブリストアが発生する。(C)が1重量部未満であると塗膜の防錆性が不良になり、また200重量部を越えると水に溶解する防錆顔料の絶対量が多くなり、逆に防錆性が不良になるので好ましくない。

【0023】本発明の水系防錆塗料組成物の製造法としては①予め(A)と(B)の各々の水希釈物を作っておき(A)、(B)、(C)を混合する方法、②(A)と(B)との混合物を水性媒体中に希釈したものを(C)と混合する方法、③(A)、(B)、(C)を同時に混合して水希釈物を得る方法等が挙げられ、好ましくは②の方法である。②の中でも(A)と(B)を別々に作り混合する方法、(B)の中で(A)を作る方法が挙げられ、好ましくは前者の方法である。

【0024】溶液重合によって得られる(A)単独またはそれと未硬化エポキシ樹脂(B)との混合物を水希釈する方法としては懸濁、乳化、溶解などの方法があるが、好ましくは乳化である。乳化の方法としては、溶液重合した後溶液をトッピングし残った樹脂を乳化する方法と溶液のままで水を加え乳化しその後溶剤をトッピングする方法が挙げられ、溶液状態で乳化するのが好ましい。必要により塗料組成物の防錆性能を損なわない範囲で乳化剤やpH調整剤を添加して乳化してもよい。乳化剤としては、たとえば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアールスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩あるいは脂肪酸塩などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、あるいはプルロニック型などの非イオン界面活性剤、カルボン酸塩型(アミノ酸型、ペタイン型など)あるいはスルホン酸塩型などの両性界面活性剤を併用することができる。

【0025】またカチオン形成性基が存在する場合、酸を添加すると親水性が向上しビニル共重合体(A)単独またはそれと未硬化エポキシ樹脂(B)との混合物の乳化を助ける。酸としては有機または無機の酸たとえば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、(メタ)アクリル酸、蔞酸、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸、アジピン酸などがあげられる。ま

たアニオン形成性基が存在する場合はアミン(アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエチルアミン等)やアルカリ(KOH、NaOH等)を添加すると親水性が向上し乳化を助ける。アミンイミド基は両性であり酸、塩基のどちらの添加によっても親水性が向上する。酸、塩基の添加量はアミンイミド基とイオン形成性基の合計当量に対して通常0.3~1.5倍当量である。

【0026】また本発明の水系防錆塗料組成物の塗膜の架橋密度や基体への密着性を向上させるためにシラン類を乳化前に配合しておいて乳化時にミセル内に入れることが出来る。この様なシラン類としては具体的には例えばメチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、シリケートなど特願平3-180395号明細書に記載のものが挙げられる。

【0027】乳化温度は低い方が良いが通常50℃以下好ましくは40℃以下である。その後溶剤を留去してもよいししなくても良い。溶剤留去は70℃以下で減圧で行うのが好ましい。この様にして(A)または、

(A)と(B)の混合物の水分散物が得られる。得られた水分散物の状態は可溶化状態、エマルジョン、ペースト状態等の種々の状態になる。この後更に(C)を混合して本発明の水系防錆塗料組成物が得られる。

【0028】水に分散した状態では加水分解性シリル基とエポキシ基はミセル内にあり、水と遮断されシリル基とエポキシ基は安定であるが、塗膜にすると水が飛びミセルが融着して壊れシリル基が水分と接し徐々にシリル基の縮合が起こる。エポキシ基は共重合体(A)中のカルボキシ基やアミノ基等のイオン形成性基や、酸やアミン等の中和剤等により反応が起こる。

【0029】本発明の水系防錆塗料組成物はこの様にして得られた(A)、(B)、(C)の混合された水分散物に必要により、各種エマルジョン、例えばアクリルエマルジョン、ウレタンエマルジョン、エポキシエマルジョンや通常硬化剤として使用されるメラミンやNCO基を含むエマルジョン等を混合することが出来る。また、塗料として通常配合される(C)以外の顔料、各種添加剤(加水分解性シリル基の分解触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤など)及びアミン等のエポキシ硬化剤等を含わせてもよい。この場合にはエマルジョンとの相溶安定性を良好にするために水分散の状態であるのが望ましい。

【0030】(C)以外の顔料としては体質顔料(炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ケイ酸アルミ、アエロ

ジルなど)、無機顔料(酸化チタン、酸化鉄、黄鉛、酸化カドミウム、カーボンブラック、アルミ薄片など)、有機顔料(アゾ系、アゾレーキ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系の有機顔料など)が挙げられる。

【0031】加水分解性シリル基の分解触媒としては従来から用いられているものが使用可能である。この様なものとしては例えば、有機チタネート系化合物[イソプロピルトリイソステアロイルチタネートなど]、有機アルミニウム系化合物(アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなど)、カルボン酸型錫化合物(ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレートなど)、スルフィド型、メルカプチド型などの含硫黄系有機錫化合物(ジブチル錫スルフィドなど)、ジアルキル錫オキシド(ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシドなど)その他カルボン酸金属塩(オクチル酸鉛など)、酸性リン酸エステル(モノメチル酸性リン酸エステルなど)、カルボン酸及びその酸無水物(マレイン酸、無水マレイン酸など)、アミノシラン(γ -アミノプロピルトリエトキシシランなど)、アミン及びその塩(トリエチルアミン、ジブチルアミン-2-ヘキソエート及びその塩など)、第4級アンモニウム塩(テトラブチルアンモニウムハイドロキシドなど)など特願平3-180395号明細書に記載のものが挙げられる。油性の触媒はミセルを壊す恐れがあるので、好ましくは水溶性触媒や水分散した触媒がよい。これらの触媒は単独でも2種以上を混合して使用してもよい。またこれらの触媒を乳化前に(A)やそれと(B)との混合物に混合しておいて水分散物を得ることも出来る。触媒を使用する場合の添加量は(A)*

[処方]

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (以下MPシラン)	6.5 g
1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンメタクリルイミド (以下A I)	2.5 g
アクリル酸-2-ヒドロキエチル (以下H E A)	14 g
アクリル酸 (以下A A)	6 g
メタクリル酸メチル (以下MMA)	27 g
アクリル酸n-ブチル (以下B A)	26 g
メタクリル酸n-ブチル (以下BMA)	18 g
n-ラウリルメルカプタン (以下LM)	2 g
アゾビスイソバレロニトリル (以下A I V N)	1 g

滴下終了後2時間同温度で反応させた後、A I V N 0.2 gを追加し、更に2時間反応させ、(A)のIPA溶液(重合率96%、固形分52%)を得た。この溶液にメタノール2 g、(B)としてエピコート828(油化シエル製)1.3 gを加え混合した。更に20~40℃でアンモニア水(28%)3.2 gを加えて良く混合した後、水250 gを2時間で徐々に加水分散物とした。この水分散物を減圧下60℃以下でIPAをトッピ

* に対し通常0.001~20重量%である。

【0032】本発明の水系防錆塗料組成物を得る方法としては、(A)~(C)を通常の攪拌による混合や混合装置(ペイントコンディショナー、ボールミル、ニーダー、サンドグライNDER、ロールミル、フラットストーンミルなど)を用いて分散、混合することによっても得られる。特に(C)を分散する場合は混合装置を使うのが好ましい。

【0033】本発明の水系防錆塗料組成物を適用する金属材料としては鋼材、高強度鋼、高張力鋼、メッキ鋼板、ステンレス鋼、鋳鉄等の鉄金属、アルミニウム、亜鉛等の非鉄金属及びそれらの合金やメッキ物等が挙げられる。

【0034】本発明の水系防錆塗料組成物の塗布方法としては刷毛塗り、ロール塗り、スプレー塗り、流し塗りまたは浸漬法等の方法が挙げられる。塗布された後常温で放置または60~200℃に加熱することにより硬化させる。また130℃以上の加熱によりアミンイミド基がアミンとイソシアネートに分解し、発生したイソシアネートが活性水素と反応し更に架橋密度を向上し耐水性、耐塩水性等の塗膜物性が向上する。

【0035】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0036】製造例 1

イソプロパノール(以下IPA)83 gを1000 mlの四つ口コルベンに仕込み攪拌しながら80℃に加熱した。次いで、下記処方の各成分を配合した混合溶液を3時間かけて滴下した。

ングし、最後に水で調製して固形分30%の(A)と(B)との混合物の水分散物(イ)を得た。

【0037】製造例 2~5

処方を表1の各処方とした以外は製造例1と同様にして(A)と(B)の混合物の水分散物(ロ)~(ホ)を得た。

【0038】

【表1】

No		製 造 例					
		2	3	4	5	6	7
(I)	MP シラン	8	10	13	6.5	6.5	6.5
	AI	3	2	5	2.5	2.5	2.5
	HEA	15	10	16	14	14	14
	AA	8	10	5	6	6	6
	CMA	0	0	10	0	0	0
	MMA	16	28	10	27	27	27
	BA	20	20	18	18	18	18
	BMA	30	20	23	26	26	26
	LM	2	2	2	2	2	2
	AI VN	1	1	2	1	1	1
	IPA	83	83	83	83	83	83
(II)	エビ828	5	2	0	0	0	0
	デナ251	0	0	2	0	1.3	0
	デナ701	0	0	0	2	0	0
アミン水(28%)		4.1	4.8	3.1	3.2	3.2	3.2
水分散物の固形分		30	30	30	30	30	30
水分散物		ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト

【0039】表1中で用いた各略号は下記化合物を表す。

CMA ; メタクリル酸n-セチル

エビ828 ; エピコート 828 (油化シエル製、ビスフェノールAジグリシジルエーテル)

デナ-251 ; デナコール EX-251 (ナガセ化成工業製、ビスフェノールSジグリシジルエーテル)

デナ-701 ; デナコール EX-701 (ナガセ化成工業製、アジピン酸ジグリシジルエステル)

【0040】製造例 6

処方表1の通りとして(B)をIPA中に溶解し、その中に(I)の構成単位となるモノマーを滴下しアクリル重合した後(A)と(B)の混合物の水分散物(ヘ)を得た。

【0041】製造例 7

処方表1の通りとして(A)の水分散物(ト)を得た。

【0042】実施例1~8及び比較例1~4

表2の配合量(g)でペイントコンディショナーにいれ更にスチールボール50gを入れて30分間混合して本発明の組成物1~8及び比較例1~3を得た。また、市販の水性防錆塗料(アルキド変性樹脂系)を比較例4とした。この組成物及び比較例をサンドブラスト鋼板に乾燥膜30μmになる様にスプレー塗装し室温下10日間放置した後物性試験を行なった。その結果を表3に示した。また各組成物の安定性は50℃1ヶ月後も良好であり、塗布した後も常温で硬化塗膜が得られた。

【0043】

【表2】

13									14		
	実 施 例								比較例		
N o	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
水分散物	イ	イ	イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	イ	ト
	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0		8 0			
防 錆 A	6	9	0	1 5	0	9		9	0		
防 錆 B	0	0	9	0	9	0		0			
タリ	5	9	9	5	9	9		9			
酸化チタン	5	5	5	5	5	5		5			
C B	1	1	1	1	1	1		1			
シリカ	1	1	1	1	1	1		1			
DAイ	3	3	3	3	3	3		3			
合 計	101	108	108	110	108	108		101			

【0044】表2中で用いた各略号は下記化合物を表す。

防錆 A；LFボウセイ PW-2（菊池色素工業製）
リン酸亜鉛系防錆顔料

防錆 B；リンモリブデン酸アルミニウム PM-300
（菊池色素工業製） 防錆顔料

タルク；タルクSSS（日本タルク製）

20*CB；カーボンブラック MA-100（三菱化成工業製）

シリカ；レオロシール TA-10（徳山曹達製）

フュームドシリカ

DAエタ；ジメチルアミノエタノール

【0045】

【表3】

*

実施例	硬 度	密着性	耐水性	防 錆 性	
				ブリストラー	発錆性
1	HB	○	○	○	○
2	H	○	○	○	○
3	H	○	○	○	○
4	2H	○	○	○	○
5	H	○	○	○	○
6	H	○	○	○	○
7	H	○	○	○	○
8	H	○	○	○	○
比較例					
1	H	○	○	○	△
2	HB	○	△ 白化	△	△～○
3	B	○	○	△	×
4	H	○	○	×	×

【0046】表3に示した各評価項目のテストの方法を下記に示す。

密着性： 碁盤目法、2mm角、25個でセロテープ剥離。

○：25/25、△：10~20/25、×：0~5/25

硬度： 鉛筆硬度 三菱ユニ鉛筆を使用。

耐水性： 25℃の水道水に1週間浸漬した後の塗膜の状態（プリスター、白化等）を肉眼で観察した。

○：異常なし、△：若干異常あり

防錆性： JIS-Z-2371 に従い、試験片にカットを入れ塩水噴霧試験を500時間行い、プリスター・発錆の状態を観察した。

（プリスター） ○：発生せず

△：一部発生

×：全面発生

（カット部の発錆性） ○：2mm以下

△：2~5mm

×：5mm以上

【0047】

【発明の効果】本発明の水系防錆塗料組成物は次の効果

を奏する。

（1）水の蒸発により塗膜を形成し、常温で湿気硬化する。加熱による硬化促進も可能である。

（2）硬化した皮膜は優れた防錆性（耐塩水性）の他に耐水性、耐熱性、耐酸性、耐候性等の物性を示す。

（3）湿気硬化型の組成物であるにも拘らず、水分散状態での保存安定性が良好で、長期間保存後も安定した品質の物性が得られる。

（4）無機・有機の各種基材に対し密着性が良好であり、特に金属への密着性が良好で防錆性向上に寄与する。

（5）安全性の面からノンクロム型の防錆塗料の構成も可能である。

上記効果を奏することにより、本発明の水系防錆塗料組成物は金属面への防錆塗料、プライマー、接着剤として好適である。用途例としては大型構築物、船舶、屋外プラント、タンク、建材（トタン屋根、サッシ、鉄骨、鉄扉、鋼製建具・家具、亜鉛メッキ物等）、車両（電着塗膜補修用等、但し自動車部品金具用は除く）工作機械、機械器具、電気機器等の防錆塗料・プライマー等が挙げられる。